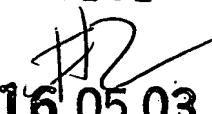


16.05.03


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 5月17日

REC'D 04 JUL 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-143488

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-143488]

出願人

Applicant(s):

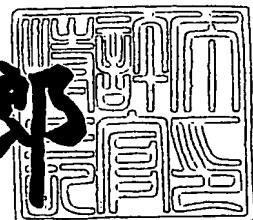
東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY
出証番号 出証特2003-3047844

【書類名】 特許願
 【整理番号】 CN02-0399
 【提出日】 平成14年 5月17日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B32B 27/30
 B32B 7/12

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

【氏名】 山口 信輔

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

【氏名】 堤 正幸

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

【氏名】 吉田 成人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

【氏名】 小林 久人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

【氏名】 河原 恵造

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成るフィルムの少なくとも片面に、側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーで構成された接着性改質層を積層した易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。

【請求項2】

水分散性ポリマーで構成された接着性改質層が、水分散性ポリマーを含む水系塗布液を実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムに塗布した後、次いで一軸方向または二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理することによって形成されたことを特徴とする請求項1に記載の易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム、さらに詳しくは該フィルムと接着改質層との密着性に優れた易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは、易裂性、耐熱性、電気特性、透明性等に優れ、磁気テープ用、写真・製版用、コンデンサー用、包装用等、各種のフィルム用途に展開が期待されている。

【0003】

特に、フィルムを包装材料として用いる場合、一般的には延伸フィルムの少なくとも片面に必要に応じて印刷層、有機高分子を塗布積層したガスバリアー層、無機あるいは金属を蒸着したガスバリアー層などを積層し、さらに接着剤を積層

した上へ、ドライラミネート法や押出ラミネート法によりシーラント層などを設けた積層体とし、該積層体を用いて袋を作製し、それに内容物を充填後、開口部をヒートシールして、密閉包装された食品や薬品や雑貨品などを一般消費者に提供している。そのため、上記積層体を構成するために、延伸フィルムには印刷層やガスバリアー層またはシーラント層などとの十分な接着性を得るため、コロナ処理等の物理処理や接着性改質層を設けることが一般的になされている。

【0004】

シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの場合も、特開平5-338089号公報にはフィルム表面をコロナ処理し、張力を高くしてからアンカーコート剤を塗布し、その上にシーラント層を設けることが開示されている。しかし、コロナ放電処理の場合、処理後のフィルムが半永久帶電しやすく作業性が低下する問題があり、また接着性も十分とは言えなかった。特開2000-6330号公報には、ガスバリアー層またはシーラント層との接着性を高めるために自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体からなる接着性改質層をシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに積層することが開示されている。しかし、接着性改質層が架橋性高分子であるため、このフィルムは再溶融押出しが困難であり、リサイクル性に問題があった。

【0005】

一方、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムにコート法で滑り性や耐削れ性の向上ための改質層を設けることは、特開平3-109453号公報、特開平3-109454号公報、特開平8-39741号公報、特開平8-48008号公報、特開2000-6330号公報などで開示されているが、用いられている改質層とフィルムとの接着性は十分とは言えなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの場合、満足できる接着性改質層を設けることが困難であった。例えば、従来の水系塗布剤を用いる場合、該フィルムの表面が、表面エネルギーが低く結晶化度が高いなどの性質のために該フィルムと接着性改質層との十分な密着性が得られない。一方、溶剤系の塗布剤を

用いた場合、衛生性やリサイクル性を考慮した場合好ましくない。

【0007】

本発明は、フィルムと接着性改質層との密着性に優れた積層シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを提供することを目的とする。更に、経済性、リサイクル性、製造時の環境適合性の優れた易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性改質層とフィルムとの密着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを銳意検討した結果、該フィルムの少なくとも片面に、側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーで構成された接着改質層を積層することで上記目的を達成させることができた。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体としては、シンジオタクチック構造として側鎖のフェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法により定量されるタクティシティがダイアッド（構成単位が2個）で85%以上、ペンタッド（構成単位が5個）で50%以上のシンジオタケティック構造であるポリスチレン、ポリ（p-、m-またはo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-または3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）などのポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-ブロモスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）などのポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、m-またはo-クロロメチルスチレン）などのポリ（ハロゲン置換アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-メトキシスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-エトキシスチレン）などのポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-カルボキシメチルスチレン）などのポリ（カルボキシアルキルスチレン）、ポリ（p-ビニルベンジルプロピル）などのポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（p-

トリメチルシリルスチレン)などのポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)などが挙げられる。特にシンジオタクチックポリスチレンが好適である。

【0010】

本発明の実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、必ずしも单一化合物である必要はなく、アタクチック構造やアイソタクチック構造のポリスチレン系重合体との混合物や、共重合体およびそれらの混合物でもよいが、少なくとも40重量%以上はシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成るものである。

【0011】

また、本発明のシンジオタクチックポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、さらに好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものでは、強伸度特性や耐熱性に優れた二軸延伸フィルムを得ることができない。重量平均分子量の上限については特に限定されるものではないが、1500,000以上では押出し機の負荷の増加、延伸張力の増加に伴う破断の発生などが生じるため好ましくない。

【0012】

本発明のシンジオタクチックポリスチレン系重合体には、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の各種添加材、例えば滑剤、顔料、熱安定化材、酸化防止剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤等が添加されていてもよい。

滑剤としては、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイトなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属塩または有機ポリマーからなる粒子など、シンジオタクチックポリスチレン系ポリマーに対し不活性な粒子が挙げられる。上記滑剤のいずれか一種を単独に用いても二種以上を併用してもよい。

【0013】

本発明のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは、公知の方法で製造することが出来る。例えば、ダイスからシンジオタクチックポリスチレン系樹脂をフィルム状に溶融押出し冷却固化して得た未延伸フィルムを、縦延伸および

横延伸を順に行う逐次二軸延伸方法が適用できる。この他に、横・縦逐次二軸延伸法、縦・横・縦逐次延伸法、縦・縦・横逐次延伸法等の逐次延伸方法、縦延伸および横延伸を同時に行う同時二軸延伸方法などを採用することができ、要求される強度や寸法安定性などの諸特性に応じて延伸方法を選択できる。縦一軸延伸法、横一軸延伸法による一軸延伸フィルムでも構わない。延伸装置としては、ロール延伸機、テンター延伸機、インフレーション延伸機などを用いることができる。また、延伸後のフィルムは、熱固定処理、縦弛緩処理、横弛緩処理などの熱処理を行なうことが、熱寸法安定性および接着性などが向上する点で好ましい。

【0014】

側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーで構成された接着性改質層をシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに設ける方法としては、例えば、水分散性ポリマーを含む水系塗布液を未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムに塗布・乾燥した後、次いで一軸方向または二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理する方法（インラインコート法）が挙げられる。また、延伸・熱処理を実施したフィルムにインライン又はオフラインで水分散性直鎖型ポリエステルを含む水系の塗布液を塗布・乾燥しても構わない。インラインコート法は、安価に製造可能な他に、フィルムと接着性改質層の密着性が向上する点でも好ましい。

塗布方法としては、公知のコーティング方式が適用できるが、例えば、ロールコート法、エアーナイフ法、バーコート法が挙げられる。

【0015】

本発明における側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーとは、水または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、または界面活性剤などを含む塗布液に可溶あるいは分散可能なポリマーを意味し、例えば、側鎖に親水性基を導入することで水分散性が発現する。親水性基としては、 $-CO_2M$ 基、 $-SO_3M$ 基（Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す）、 $-NH_2$ 、 $-OH$ などが挙げられる。

【0016】

本発明における芳香環を有するモノマーの例としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、などが挙げられる。

【0017】

本発明におけるアクリル系モノマーの例としては、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸アミド、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、などが挙げられる。

【0018】

水分散性ポリマー成分を水系塗布液に分散させるために用いる溶剤としては、極性の高い溶剤が挙げられる。すなわち、水分散性ポリマー成分を膨潤、分散、あるいは溶解する溶剤である。このような溶剤として具体的には、水、炭素数が1~5であるアルコール、などが挙げることができ、水にはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルエーテルスルホン酸ソーダなどの界面活性剤や脂肪酸、脂肪酸塩、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、などを含有していても良い。またアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコールなどが挙げられる。さらには、エステル系、ケトン系、アミド系溶剤などを挙げができる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは組み合わせて混合溶剤として使用することができる。

【0019】

本発明に用いられる側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーで構成された接着性改質層を積層することにより、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムと接着性改質層との密着性が著しく向上する。これは、シンジオタクチックポリスチレンの主鎖構造の類似性に

より該フィルムと水分散性ポリマーとの親和性が向上する効果による。これにより、該フィルムにインキやシーラントとの接着性や印刷性を向上することができ、更に制電性を付与することが可能となる。

【0020】

本発明の水分散性ポリマーは、そのままで本発明に用い得る接着改質層を形成し得るが、他の目的から汎用のポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、それらの共重合体、各種水分散樹脂などや各種機能性樹脂、例えばポリアニリンやポリピロールなどの導電性樹脂や抗菌性樹脂、紫外線吸収性樹脂、ガスバリアー性樹脂を混合して接着性改質層を形成してもかまわない。

【0021】

さらに本発明の効果を損なわない範囲で、接着改質層に、帶電防止剤、無機滑剤、有機滑剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有させることができる。

本発明の接着性改質層の厚みは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例中で示される特性は、以下の方法で測定・評価したものである。

【0023】

(1) フィルムと接着性改質層との密着性評価

次に示すテープ剥離試験によりシンジオタクチックポリスチレン系フィルムと接着性改質層との密着性を評価した。

ガラス板に $50\text{mm} \times 60\text{mm}$ サイズの両面テープ（日東電材（株）製No.535A）を貼付け、その上に、接着性改質層が積層されたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを塗布面を上方にして貼付けた。次に、幅 24mm 、長さ 100mm のセロハンテープ（ニチバン（株）製CT-24）の約半分を接着性改質層の面に貼付け、厚さ 2mm 、幅 30mm 、長さ 100mm のポリテトラフルオロエチレン製板を折り曲げた曲面部分でセロハンテープの貼付けた部分を押しつけ密着させた後、手で 90 度方向にセロハンテープを急速剥離し、剥離箇所を目視で観察し、接着層が剥離しな

かった場合を○、剥離した場合を×として、接着性改質層とシンジオタクチックポリスチレン系フィルムとの密着性の良否を判断した。

【0024】

(2) 制電性評価

次に示す評価方法（摩擦帶電フィルム吸引距離）によりシンジオタクチックポリスチレン系フィルムの制電性を評価した。A-4 サイズ（210 mm × 297 mm）の試験片と、38 μm のP E T フィルムから採取した直径 6 mm のパンチかす 20 枚を準備し、それらを 20 °C × 65 % R H 下で 24 時間以上放置する。試験片の測定方法は、試験片の接着改質層面側を同じく 20 °C × 65 % R H 下で 24 時間以上放置された脱脂綿で 10 往復摩擦帶電させ、その試験片の摩擦面側を下側に向けて、机上にばらまいたパンチかすに 600 mm/min. の速度で近づけ、最初にパンチかすの立ちあがって付着する時の距離（パンチかす付着間距離）を読む。なお、この一連の作業は 20 °C × 65 % R H 下の雰囲気下で行った。試験片とパンチかすとの付着間距離が 0 mm（付着しない）のものを○（合格）とし、そうでないものを×とすることで、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムの制電性を評価した。

【0025】

(3) 印刷性の評価

次に示す評価方法に従い、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムの印刷性（インキの濡れ性と密着性）を評価した。

A-4 サイズ（210 mm × 297 mm）の試験片を準備し、その試験片の接着性改質層面側にグラビアインキ（東洋インキ製造（株）製NEWファインR39藍）を厚み 3 μm 塗布し、90°C、120 秒間乾燥した。なお、試験用グラビアインキには、市販のグラビアインキを希釀溶剤（東洋インキ製造（株）製NF102）で希釀し、粘度調製したものを用いた。グラビアインキの粘度は、#3 ザーンカップを用いて測定し、粘度 17 秒となるように粘度調製した。以上の評価で、インキのはじきのないものを○、はじきのあるものを×とした。更にインキ層の密着性を（1）と同様の剥離試験によって評価した。剥離しないものを○、剥離するものを×とした。

【0026】

(実施例1)

スチレンーアクリル系水分散性ポリマー液（サカタインクス社製、銘柄：VBP10
1、固体分濃度：35±5重量%（カタログ値））を、純水で10～20重量%に希釈した塗布液を準備した。

【0027】

架橋ポリスチレン粒子を滑剤としてシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量300,000）100重量%に対して2.0重量%添加したポリマーチップと滑剤の添加されていないポリマーチップを重量比で1対9の割合で混合した後、乾燥し、295°Cで溶融し、500 μmのリップギャップのTダイから押し出し、40°Cの冷却ロールにエアーナイフ法により密着・冷却固化し、240 μmの無定型シートを得た。

【0028】

該無定型シートをまずロールにより110°Cに予熱し、120°Cに加熱した、速度差のあるロール間で縦方向に3.3倍延伸し、ついで150°Cのセラミックロールと40°Cの金属ロールの間で12%縦弛緩処理を行い、ついで前記の塗布液をダイコーター方式で塗布し、70°Cの熱風で乾燥し、さらにテンターでフィルムを110°Cに予熱し、横方向に延伸温度120°Cで3.5倍延伸し、230°Cで10秒熱固定した。その後、230°Cで5%横弛緩処理し、さらに220°Cのセラミックロールと40°Cの金属ロールの間で3%縦弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは20 μmの二軸延伸シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。最終的なコート剤塗布量は0.1g/m²であった。得られた該シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの評価結果を表1に示した。

【表1】

	接着性改質層	密着性	制電性	印刷性	
				はじき	密着性
実施例	水分散性 スチレーンアクリル系 共重合ポリマー	○	○	○	○
比較例	接着改質層なし	—	×	○	×

【0029】

(比較例1)

接着改質層を塗布しない以外は、実施例と同様の方法で、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを調製し、その得られた該フィルムの評価結果（ただし、接着性改質層との密着性評価を除く）を表1に示した。

【0030】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明は特許請求の範囲に記載のとおりの構成を採用することにより、フィルムと接着性改質層との密着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムが提供される。また、フィルム製造工程においてインラインコート法で接着性改質層を積層でき経済的である。また、できたフィルムのリサイクルも可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、フィルムと接着性改質層との密着性に優れ、かつ経済性、リサイクル性、製造時の環境適合性の優れた易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる延伸フィルムの少なくとも片面に、側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーで構成された接着性改質層を積層した易接着シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムであり、特に接着性改質層を未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムにポリマーの水分散体を塗布した後、次いで一軸方向又は二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理することによって形成させることが好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月 10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 9日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社